

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 5/00

C 0 8 F 2/46

G 1 1 B 7/24

識別記号

P N W

M D H

5 3 7 B 7215－5D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L （全 6 頁）

(21)出願番号 特願平6－93308

(22)出願日 平成6年(1994)5月2日

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 本間 陽子
神奈川県海老名市柏ヶ谷611番地の1

(72)発明者 志田 康彦
神奈川県相模原市上鶴間七丁目18－1

(54)【発明の名称】 保護コート剤

(57)【要約】

【目的】

【構成】 硬化せしめるのに要する波長254nm
および365nmの硬化感度の比が1：0.1～1.5
である光開始剤系と、光硬化性樹脂とからなる紫外線硬
化化型保護コート剤。

【効果】 この保護コート剤により形成された保護
コート層は、コーティングられた基板の耐擦傷性を高
め、コーティング表面の経時的安定性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 波長303nmおよび365nmにおける硬化感度の比が、1：0.1～1.5である光開始剤系と、光硬化性樹脂とからなる紫外線硬化型保護コート剤。

【請求項2】 波長303nmおよび254nmの硬化感度の比が、1：0.4以下である光開始剤系を用いることを特徴とする請求項1に記載の保護コート剤。

【請求項3】 波長303nmおよび408nmの硬化感度の比が、1：0.4以下である光開始剤系を用いることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の保護コート剤。

【請求項4】 光開始剤系が光開始剤と増感剤とからなる請求項1～3項のいずれか1項に記載の保護コート剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、保護コート剤に関し、更に詳しくは、紫外線硬化性に優れ、かつ、表面状態の経時的安定性にも優れた光ディスクなど光学式メディアに有用な保護コート剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、光学式メディア、特に、光磁気ディスク用コート剤として種々のものが提案されているが、これまでに提案されたコート剤は、空気中の酸素による硬化阻害などが原因で樹脂の硬化性が低く、そのため膜に傷が入りやすい等の問題があった。また光磁気ディスクの信頼性・耐久性を評価することを目的とした耐久試験、例えば、80℃、85%RH、2000時間保持などの試験においてブリードアウトなどの表面状態の変化があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、コーティング剤の硬化性を向上させることにより表面の経時的安定性に優れた保護コート剤を形成する光開始剤系を使用した紫外線硬化型保護コート剤を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、吸収波長が高圧水銀灯の出光波長である303nmおよび365nmのスペクトルのエネルギー吸収性が強い光開始剤系を利用することで硬化性が優れ、硬化した膜は傷が入りにくく、光学式メディアなどの耐久試験条件である高温多湿の環境において膜の表面状態の安定性に優れた紫外線硬化型保護コート剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち本発明は、波長303nm、365nmにおける硬化感度の比が1：0.1～1.5であり、好ましくは波長303nmにおける硬化感度と25

4nmまたは408nmにおける硬化感度との比が1：0.4以下となるような光開始剤系を用いた高圧水銀灯による硬化に適した紫外線硬化型保護コート剤に関する。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明における硬化感度の測定には分光感度法を用いた。該方法は、紫外線源から発生した光を回折格子により単色光に分割し、その光を用いてアクリルあるいは／またはメタクリル酸エステルと光開始剤とからなるサンプルを露光することにより潜像を形成し、現像後のパターンの高さを硬化感度とする方法である。露光範囲は、高圧水銀灯の波長領域である250nmから450nmの範囲であり、254nm、303nm、365nm、408nmが主なスペクトルである。

【0008】254nmのスペクトルはアクリルまたはメタクリル酸エステルなどをコート剤の構成成分として使用した場合、この成分の硬化に関与する吸収バンドと重なるためフィルター効果によりこの波長のエネルギー利用効率が低下する。そこで、本発明で用いた光開始剤系の254nmの硬化感度は、303nmの硬化感度を1とすると、0.4以下の範囲が好ましい。

【0009】また、408nmのスペクトルは可視領域に近いので、このスペクトルの吸収強度の強い光開始剤系を用いた場合、ポットライフの低下、遮光する手間が増えるなどがあるため好ましくない。本発明で用いた光開始剤の408nmの硬化感度は、303nmの硬化感度を1とすると、0.4以下の範囲が好ましい。

【0010】したがって、アクリルあるいは／またはメタクリル酸エステルを使用する場合、高圧水銀灯の出光スペクトルのうち303nm、365nmを有効に利用する光開始剤を用いて保護コート剤を構成することが好ましい。本発明で用いた光開始剤系は、303nmと365nmの硬化感度の比が1：0.1以上1：1.5以下の範囲が好ましい。1：1.5を越える場合、硬化時に膜収縮などが発生し、また1：0.1に達しない場合、硬化性が著しく低下することがある。

【0011】365nmに吸収バンドを持たないアセトフェノン系光開始剤およびベンゾインエーテル系光開始剤など（以下、光開始剤Xとする）も、チオキサントン系およびベンゾフェノン系光開始剤など（以下、増感剤Yとする）を添加することで増感効果により吸収バンドがシフトし、本発明で規定する光開始剤系となる。

【0012】光開始剤Xとしては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾンエチルエーテル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンゾイ

ルイソブチルエーテルなどが挙げられる。

【0013】増感剤Yとして、ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ヒドロキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントンなどが例示できる。

【0014】本発明における光開始剤Xと光開始剤Yとの割合(重量比)は、1:0.1から1:2の範囲であり、好ましくは1:0.3から1:1.5の範囲である。さらに、好ましくは、1:0.5から1:1の範囲である。1:0.1に達しない場合、光開始剤Yの増感効果が発現されにくく、1:2を越えた割合の場合、過剰な光開始剤Yが入るため硬化収縮が発生することがある。

【0015】さらに上記の中で開始効率が低い光開始剤Xと光開始剤Yであっても水素供与剤を添加することで、反応効率が高まりより低濃度で目的とする光開始剤系が構成できる。

【0016】本発明で用いることのできる水素供与剤として、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンなどが例示できる。

【0017】本発明における水素供与剤の添加の重量%の割合は、光開始剤Xと光開始剤Yの全量を1とすると、1:0.1から1:1.5までの範囲である。好ましくは、1:0.3から1:1.2の範囲であり、さらに好ましくは、1:0.5から1:1の範囲である。1:0.1に達しない場合、開始剤に対して水素供与剤の水素供与能力が低下したり、1:1.5を越えた場合、光開始剤系の開始効率が低下することがある。本発明における光開始剤Xと光開始剤Yの添加の割合は前述の通りである。

【0018】本発明における保護コート剤は、前述の光開始剤と光硬化性樹脂とから構成され、必要に応じて添加剤を添加してもよい。

【0019】本発明における光開始剤の添加量は、光硬化性樹脂もしくは添加剤を使用した場合は光硬化性樹脂と添加剤との合計量に対して0.1重量%以上15重量%以下、好ましくは1重量%以上10重量%以下である。15重量%を越えて添加した場合、硬化の際に未反応な光開始剤が膜の経時的安定性を低下させる場合がある。また、0.1重量%未満の添加量では、硬化性が著

しく低下するため、実用的でない。

【0020】本発明における光硬化性樹脂は、例えばアクリルあるいは/またメタクリル酸エステルなどであり、より具体的には、単官能、2官能および3官能以上のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルである。

【0021】本発明で用いることのできる単官能アクリルあるいは/またメタクリル酸エステルとしては、例えば、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボルニルアクリレートなどが挙げられる。

【0022】単官能アクリルあるいは/またメタクリル酸エステルの添加量は、0重量%以上50重量%以下、好ましくは、5重量%以上45重量%以下で使用できる。50重量%を越えて使用された場合、硬化膜の3次元架橋構造が形成されにくくなることがある。

【0023】本発明で用いることのできる2官能のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルの代表的なものとしては、ポリエチレングリコール(PEG) #400ジアクリレート、PEG #600ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートエチレノキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジアクリレートなどを例示することができる。

【0024】2官能のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルの添加量は、5重量%以上50重量%以下が好ましい。5重量%より低い濃度ではポリカーボネート基板への接着性が発現されなかったり、また50重量%を越えて添加した場合、膜の保護特性が低下することがある。

【0025】本発明で用いることのできる3官能以上のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルの代表的なものとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレノキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを例示することができる。

【0026】3官能以上のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルの添加量は、5重量%以上80重量%以下、好ましくは、20重量%以上70重量%以下の範囲である。5重量%未満は、保護するために必要な硬度、耐擦傷性が低下したり、80重量%を越えると、コート剤硬化時の膜収縮率が高くなることがある。

【0027】本発明で用いるアクリルまたは/およびメタクリル酸エステルは、1種類でもよいし、2種類以上併用してもよい。

【0028】また、本発明で用いることのできる上記のアクリルまたは/およびメタクリル酸エステル以外の光硬化性樹脂として、スチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドンなどのビニル基を有する光硬化性樹脂な

どを例示することができる。以上のような紫外線硬化樹脂組成物を高圧水銀灯を用いて重合することによって、保護コート剤を得ることができる。高圧水銀灯以外の紫外線源として超高圧水銀灯、メタルハライドランプなども使用できることが、その出光スペクトルパターンから類推できる。

【0029】また、均一な塗布性を付与し、オレンジピールやクレターなどの塗布欠陥の発生を抑制する目的から、コート剤に対して1種類以上のレベリング剤を添加することができる。レベリング剤としては一般にシリ

コーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が知られており、これらを目的とするコート剤の性能を損なうことがない範囲で使用する事ができる。

【0030】本発明における紫外線照射時の積算光量は、 200 mJ/cm^2 以上 1500 mJ/cm^2 以下、好ましくは、 300 mJ/cm^2 以上 1000 mJ/cm^2 以下である。 200 mJ/cm^2 未満の場合、硬化性が低くなったり、また、 1500 mJ/cm^2 を越える照射の場合、硬化膜が収縮することがある。

【0031】

【発明の効果】このようにして得られた本発明の光開始剤系を用いた紫外線硬化樹脂組成物を所定条件で光硬化させたものは基板表面の耐擦傷性を高め、かつ、コーティング表面の経時的安定性に優れた保護コート剤である。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0033】（ベースレジンの調製）ペンタエリスリトールトリアクリレート 700 g 、水添ジシクロペンタジエニルジアクリレート 100 g 、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 100 g 、テトラヒドロフルフリルアクリレート 100 g を混和し、コート剤ベースレジンを調製した。

【0034】（光開始剤系の調製）光開始剤Aとして、メチルベンゾイルフォルメート 25 g 、ベンゾフェノン 25 g 、4-ジメチルアミノアセトフェノン 50 g を混合した。そして、分光感度法を用いて、この光開始剤系Aの硬化感度を次のようにして測定した。前述のベースレジ

ン全量に対して光開始剤系A 100 g を添加し、よく混合した。この紫外線硬化樹脂組成物をスピンコート法により厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の均一な膜を作製し、その膜を 250 nm から 450 nm の光を用いて90分間露光した。露光後、膜をキシレンに90秒間浸した後、エタノールで30秒間よく洗浄した。上記工程は $23\pm1^\circ\text{C}$ 、 $50\pm3\%\text{ RH}$ の環境下で行った。光開始剤系Aの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0.29:1:0.24:0$ であった。測定結果を図1に示す。

【0035】光開始剤Bとして、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン 20 g 、ベンゾフェノン 10 g 、4-ジメチルアミノアセトフェノン 20 g を混合した。ベースレジ

ン全量に対して光開始剤系B 50 g を添加し、よく混合し、光開始剤系Aの場合と同様にして分光感度法を用いて硬化感度を測定した。光開始剤系Bの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0.21:1:0.42:0$ であった。

【0036】光開始剤系Cとして、ベンジルジメチルケタール 25 g 、ベンゾフェノン 20 g 、4-ジメチルアミノアセトフェノン 40 g を混合した。ベースレジ

ン全量に対して光開始剤系C 75 g を添加し、よく混合し、光開始剤系Aの場合と同様にして分光感度法を用いて硬化感度を測定した。光開始剤系Cの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0.36:1:0.86:0$ であった。

【0037】光開始剤系Dとして、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 30 g 、ベンゾフェノン 20 g 、4-ジメチルアミノアセトフェ

ン 15 g 、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン 15 g 、ベンジル 10 g を混合した。ベースレジ

ン全量に対して光開始剤系D 90 g を添加し、よく混合し、光開始剤系Aの場合と同様にして分光感度法を用いて硬化感度を測定した。光開始剤系Dの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0:1:0.78:0$ であった。

【0038】光開始剤系Eとして、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン 50 g 、2,4-ジエチルチオキサントン 50 g を混合した。ベースレジ

ン全量に対して光開始剤系E 100 g を添加し、よく混合し、光開始剤系Aの場合と同様にして分光感度法を用いて硬化感度を測定した。光開始剤系Eの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0:1:1:0.33$ であった。測定結果を図2に示す。

【0039】光開始剤系Fとして、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）ブタノン 25 g 、ベンゾフェノン 25 g 、4-ジメチルアミノアセトフェノン 50 g を混合した。ベースレジ

ン全量に対して光開始剤系G 100 g を添加し、よく混合し、光開始剤系Aの場合と同様にして、分光感度法を用いて硬化感度を測定した。光開始剤系Gの 254 nm 、 303 nm 、 365 nm 、 408 nm の硬化感度の比は $0:1:0.06:0$ であった。測定結果を図3に示す。

【0040】実施例1

前述のベースレジ

ン 1000 g に対して、レベリング剤としてシリコーン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製商品名「KP-306」）を 10 g 、および光開始剤

系A100gを添加し、よく混合した。

【0041】このコート剤1.5gを直径90mmのポリカーボネート製光磁気ディスク基板の非グループ面上にディスペンス後、スピンコート法により厚さ10 μ mにコーティングし、これを120W/cmの高圧水銀灯を用いて露光し硬化させた。以上の工程は23 \pm 1 $^{\circ}$ C、50 \pm 3%RHの環境下で行った。

【0042】露光は膜上100mmの高さから紫外線の積算照射量が650mJ/cm² (λ =365nm)となるように行った。

【0043】耐擦傷性の試験評価は、荷重50gをかけながらスチールウール#0000を用いて擦り塗面状態を蛍光灯下で目視観察し、また、鉛筆硬度の測定はJISK-6911に従って行なった。なお、このディスクを温度80 $^{\circ}$ C、湿度85%RHの環境下で2000時間保存した後に、膜の表面を光学顕微鏡で観察した。試験結果を表1に示す。

【0044】実施例2

前述のベースレジン1000gに対して、レベリング剤としてシリコン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製 商品名「KP-306」）を10g、および光開始剤系B100gを添加し、よく混合した。

【0045】このコート剤を用いて、実施例1と同様にしてコーティングした基板を作製し、実施例1と同様に膜の試験を行い、また、環境保存試験を実施し表面状態を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0046】実施例3

前述のベースレジン1000gに対して、レベリング剤としてシリコン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製 商品名「KP-306」）を10g、および光開始剤系C100gを添加し、よく混合した。

【0047】このコート剤を用いて、実施例1と同様に

してコーティングした基板を作製し、実施例1と同様に膜の試験を行い、また、環境保存試験を実施し表面状態を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0048】実施例4

前述のベースレジン1000gに対して、レベリング剤としてシリコン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製 商品名「KP-306」）を10g、および光開始剤系D100gを添加し、よく混合した。

10 【0049】このコート剤を用いて、実施例1と同様にしてコーティングした基板を作製し、実施例1と同様に膜の試験を行い、また、環境保存試験を実施し表面状態を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0050】実施例5

前述のベースレジン1000gに対して、レベリング剤としてシリコン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製 商品名「KP-306」）を10g、および光開始剤系E100gを添加し、よく混合した。

20 【0051】このコート剤を用いて、実施例1と同様にしてコーティングした基板を作製し、実施例1と同様に膜の試験を行い、また、環境保存試験を実施し表面状態を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0052】比較例1

前述のベースレジン1000gに対して、レベリング剤としてシリコン系塗料添加剤（信越化学工業（株）製 商品名「KP-306」）を10g、および光開始剤系F100gを添加し、よく混合した。

30 【0053】このコート剤を用いて、実施例1と同様にしてコーティングした基板を作製し、実施例1と同じく膜の試験を行い、また同様の環境保存試験を実施し表面状態を光学顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

実施例番号	耐擦傷性	鉛筆硬度	耐久試験後の表面状態
実施例1	○	HB	異常なし
実施例2	○	HB	異常なし
実施例3	○	HB	異常なし
実施例4	○	HB	異常なし
実施例5	○	HB	異常なし
比較例1	×	B	保護コート表面にブリードアウト

耐擦傷性の評価基準；○ 傷につかない

× 傷がつき、白くなった

【図面の簡単な説明】

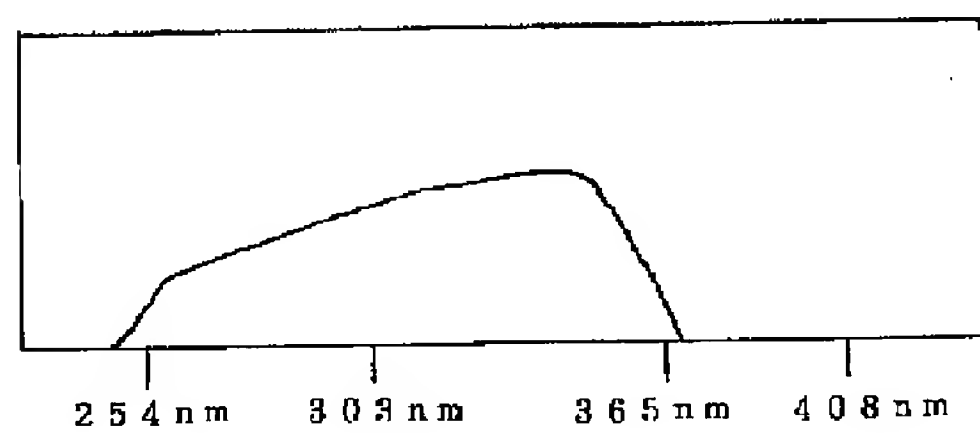
【図1】 本願発明の光開始剤系の硬化感度を示す図である。

【図2】 本願発明の他の光開始剤系の硬化感度を示す

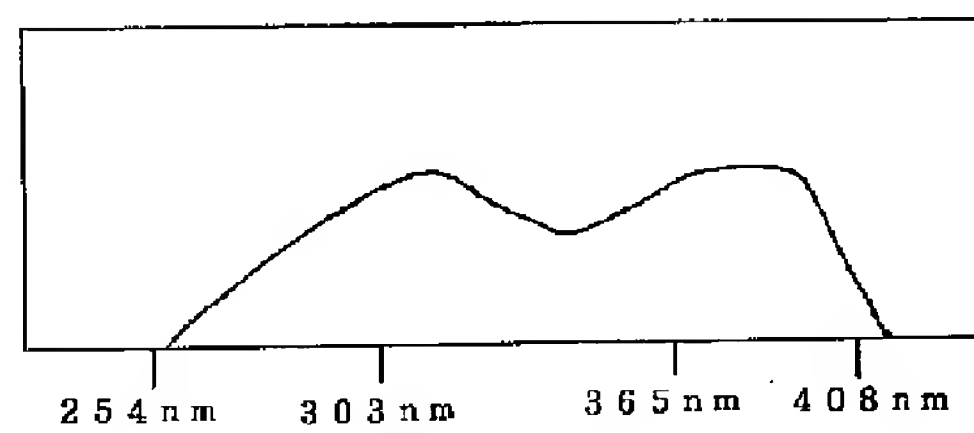
図である。

【図3】 比較として用いた光開始剤系の硬化感度を示す図である。

【図1】



【図2】



【図3】

